

**JP5509033T****Patent number:** JP5509033T**Publication date:** 1993-12-16**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- International:** B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63;  
B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94;  
B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-  
7): B01J23/64; B01J23/64; B01D53/36; B01D53/36;  
B01D53/36; B01D53/36; B01J23/64; B01J23/64

**- european:** B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63;  
B01J23/656B; B01J23/89G4

**Application number:** JP19910513200T 19910724**Priority number(s):** FR19900009502 19900725**Also published as:**

WO9201505 (A1)

EP0540635 (A1)

FR2665089 (A1)

EP0540635 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP5509033T

Abstract of corresponding document: **FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite type having the general formula:  $LxL'1-xMyM'z$  PHI  $1-y-zO_3$ , wherein L is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; PHI is a cationic lacuna;  $0 < x < 0.5$ ,  $0.85 < y \leq 1$ ,  $0 \leq z < 0.08$ , with  $0.85 < y+z \leq 1$ . The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-509033

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 23/84  
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 4 A  
Z A B  
1 0 4 A

庁内整理番号

8017-4C  
8042-4D  
8042-4D 表

審査請求 未請求  
予備審査請求 有

⑭ 公表 平成5年(1993)12月16日

部門 (区分) 2 (1)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑯ 特 願 平3-513200

⑰ 出 願 平3(1991)7月24日

⑱ 翻訳文提出日 平5(1993)1月22日

⑲ 国際出願 PCT/FR91/00609

⑳ 国際公開番号 WO92/01505

㉑ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ㉒ 1990年7月25日㉓ フランス (FR) ㉔ 90/09502

⑳ 発 明 者 モンソー、ローランス アニー

フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴィ  
クトル・ユーゴー 1695

㉕ 出 願 人 スペシアリテ・エ・テクニ-

フランス国、エフ-60240 フルーリー ラ ヌーヴィレフト ジ  
イ 1

ク・ザン・トレイトマン・ド・  
シユルフェース・エステーター  
エス

㉖ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

㉗ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR  
(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), S  
E(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. 一般式

$L_1 L'_1 1-x M_y M'_y z \phi 1-y-z O_2$  (1)

を有し、ここに

L はランタニードと希土類から選択した元素を示し、

L' は Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb およ  
び Na から選択した元素を示し、

M は Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu から選  
択された遷移金属を示し、

M' は Pt, Ru, Pd, Rh から選択された少なく  
とも一種の金属を示し、

φ はカチオンラクナ (cation lacuna) を示し、

$0 < x < 0.5$ ,  $0.85 < y \leq 1$ ,  $0 < z < 0.08$ ,  
 $0.85 < y + z < 1$  であるプロプスカイト型の結晶格  
を有する触媒ガスの処理用の触媒。

2. L は La, Y, Nd, Pr を示し、L' は Sr を示  
し、M が Mn または Co を示すことを特徴とする請求項  
1 記載の触媒。

3. L が La を示すことを特徴とする請求項 1 記載の触  
媒。

4. これらが所しだし広形によるものであることを特徴  
とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

5. これらが支持体上に設置されていることを特徴とす  
る請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項 5 記載の触媒。

7. M' が少なくとも Pt または Pd を示すことを特徴  
とする請求項 1 または 6 記載の触媒。

8. M' が少なくとも Ru または Rh を示すことを特徴  
とする請求項 1 または 7 記載の触媒。

9.  $0 < z \leq 0.1$ ,  $y + z < 1$ , また  $0.85 < y < 1$   
であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記  
載の触媒。

10. ディーゼル機関からの排気を含む触媒ガスの処理用  
であって特に次の式を有する触媒:

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pt_{0.001} O_2$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Rh_{0.001} \phi 0.002 O_2$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} \phi 0.001 O_2$

を使用する請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒の  
利用。

11. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の  
式を有する触媒:

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pt_{0.001} \phi 0.002 O_2$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Rh_{0.001} \phi 0.002 O_2$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pt_{0.001} Rh_{0.001} \phi 0.004 O_2$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pt_{0.001} O_2$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_2$

を使用する請求項 1 乃至 10 の任意 1 項記載の触媒の  
利用。

12. 石油燃焼ガソリンからの触媒ガスの処理に請求項

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ゴルゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でのL、L'およびMの調整後およびM'の先駆物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. L、L'およびMの調整後はいん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L'およびMの調整後はいん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、調整分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は後述使用触媒の1種を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

#### [発明の開示]

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(perovskite)型の結晶相を有する触媒ガス処理用の触媒に関する。



ここに、

Lはランタニウムと稀土類から選択した元素を示し、

L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbおよびNaから選択した元素を示し、

MはCr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラツナ(cation lacuna)を示し、

$0 < x < 0.5$ ,  $0.85 < y \leq 1$ ,  $0 \leq z < 0.01$

#### [技術分野]

本発明は触媒ガスの後燃焼用の触媒に関する。

#### [背景技術]

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2層のカテゴリに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する金属化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を窒素に還元する3元向触媒。

排気ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比表面積を有しコーデスライトヘニカム(cordierite honeycomb)を覆っている安定化アルミナ層上にある。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のレニタリングとアルミナの酸化的腐蝕の為に時間と共に劣化する。

腐蝕層が形成され、または金属が粒子の内部または外部に分離し、または製造のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生成の過程では制御困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無視できない量の高価

B、 $0.85 < y + z \leq 1$ 、である。

本発明の触媒としては、Lは好ましくはLa、Y、Nd、およびPrから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr、LはLaまたはNd、またMはMnまたはCoが有利である。

本発明による触媒は各種の発生源からの触媒ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石油燃焼ボイラーからのまたは内燃機関からの触媒ガスの処理に使用できる。

式(I)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用で、また特に煤の除去に有効である。熱重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、煤の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは煤が不完全で部分的であることを示しているが、一方煤と触媒との接触の場合には、大抵煤の単一信号を示し、非常に良好な燃焼を証明し、従って煤の少ない触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更に煤の点火遅延と点火遅延と燃焼遅延の差とを目ざって減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロパー、または煤の燃焼による炭素の酸化物を有するガス(酸化炭素、炭化水素または窒素酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオンラツナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(I)を有するが、ここで $0 < z < 0.01$ であ

特許平5-509033 (3)

り0.8より小さく1である。

カチオンラタナ存在は表面に強く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒基団の酸化状態と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車排気ガスのような若干還元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は還元による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていず $Pt_{0.4}$ の形のマトリックス中に包囲され、採用した製造法の為により一様である。従って、揮発性の酸化物に酸化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなシントリングによる活性度の減少と云うような虞はない。

マンガンまたはコバルトのルチニウムによる置換は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に富酸素の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルチニウムは揮発性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性相は各層の方法で合成可能である。ゾル-ゲル合成が特に推薦される。

最初の方法では得土質、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は前段階の形で所要の割合で(化学当量でもそうでなくとも)導入し次にルチニウムの水溶液中に注

意しながら混合して溶解する。貴金属(PtとRu)はヘキサクロロ白金酸または塩化ルチニウムの形で導入する。この溶液の固形物濃度中での真空中での70℃での蒸発によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450℃で焼成するが、酸化物の形成が強い発熱性であるために温度は段階的な加熱を防止する為にゆっくりと上昇(5℃/h)させる。得られた固体生成物は次に粉碎して良好な結晶成長を行わせ残留有機物を除去するために6時間600℃で再度焼成する。

第2の方法では、得土質、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は前段階の形で所要の割合で(化学当量でもそうでなくとも)エタレングリコールに溶解したルチニウム溶液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルチニウムの形で導入する。一様化した後、混合物は250℃程度の温度に加熱して大部分の溶媒分と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最初450℃で次に600℃で6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600℃よりも低いと所要の物質が形成されない。600℃よりも高いと、若干のシントリングが生じて比表面積が減少して触媒の特性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または酢酸塩混合物の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形またはコーズエライトのような耐火物で作られたハニカムの上に沈着させて使用できる。

20乃至30 $\mu$ mの程度の厚さの高度に一様な沈着を作るインプレグネーション法は活性相の合成の後ウエット相においてプラネタリーグラインダー中で12時間の粉砕によってスラッジを形成するということとなる。支持体は次に懸濁液中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気流によって通気のを防止する。インプレグネートした支持体は600℃の程度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション段階を必要とするアルミナ上へ沈着させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全無なことで区別されるがこれは白金の枯渇および貴金属の価格に関連して非常に有利である。

【実施例】

本発明を以下の例示を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン機関排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は長さ2mm、長さ2mmの棒出しの形であり、

ガスは次の組成、 $H_2O = 10\%$

$CO_2 = 13\%$

$CO = 1.25\%$

$C_3H_8 = 400ppm$

$NO = 2000ppm$

$O_2 = 0.75\%$

$N_2 = 74.76\%$ を有し、

$VVE = 100000Hr^{-1}$

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す。

$La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Pt_{0.1}O_3$

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素(HC)を夫々50%および98%を炭化するのに必要とする温度の値を示す。比較の為に球状アルミナ上の白金(質量で0.3%)で構成される触媒の特性も示す。

表1

触媒

1	$Pt/Al_2O_3$
2	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$
3	$La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Pt_{0.1}O_3$
4	$La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.998}Pt_{0.001}O_3$
5	$La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Pt_{0.006}O_{0.992}$

(表1続)

	$C_{CO50\%}$	$C_{CO98\%}$	$C_{HC50\%}$	$C_{HC98\%}$
1	350℃	>550℃	365℃	445℃
2	400℃	>550℃	385℃	400℃
3	385℃	>550℃	350℃	405℃
4	382℃	450℃	345℃	371℃
5	385℃	371℃	329℃	381℃

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性相によって得られることを示している。

## 例2

この例は3方向触媒を作る為に $\text{NO}_x$ の還元に関してM陽イオン置換ラクナに付随するルテニウムと白金と白金またはパラジウムに付随するルテニウムとラクナ的作用を示す。

表IIは試製した触媒の成分を示す。

表II

触媒	成分
1	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$
2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$
3	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$
4	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.09}\text{O}_3$
5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{Pd}_{0.012}\text{O}_3$
10	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$
11	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Rh}_{0.008}\text{Pd}_{0.004}\text{O}_3$

表IIはこの各触媒で得られた結果をまとめたものである。

表IV

触媒	CO	HC	NO
a	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$		
b	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Pd}_{0.012}\text{O}_3$		
c	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Pd}_{0.012}\text{O}_3$		
d	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
e	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
f	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{Pd}_{0.012}\text{O}_3$		
g	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{Pd}_{0.012}\text{O}_3$		
h	$\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$		
i	$\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$		
j	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Rh}_{0.008}\text{Pd}_{0.024}\text{O}_3$		
k	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Rh}_{0.008}\text{Pd}_{0.004}\text{O}_3$		
* 1900℃で空気中で5時間熱処理させた触媒			
(炭の割合)			
a	200℃	200℃	-
b	150℃	150℃	-
c	150℃	200℃	-
d	183℃	183℃	-
e	312℃	232℃	-
f	150℃	150℃	-
g	160℃	200℃	-
h	140℃	135℃	-
i	150℃	170℃	-
j	130℃	230℃	230℃
k	180℃	210℃	200℃

## 特許5-509033 (4)

表III

触媒	C CO15%	C HC15%	C NO15%
1	>150℃	400℃	-
2	300℃	412℃	412℃
3	>150℃	405℃	520℃
4	480℃	400℃	360℃
5	380℃	360℃	360℃
10	370℃	350℃	345℃
11	470℃	440℃	385℃

マトリックス中へのルテニウムの導入が $\text{NO}_x$ の減少をもたらす。ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの同時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付随する白金グループからの金属の減少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

## 例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の實行の有無に関係なしに支持された金属製の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

## 例4：炭の触媒

固定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成煤で行った。煤のろみおよび試験のための触媒と炭に適合した煤（煤/触媒の比は15重量%）に関する示差熱分析（DTA）を実行した。得られた曲線の解析によって2個のピークがあることが判明した。

下表は第1および第2ピークの頂点にそれぞれ対応する温度 $T_1$ と $T_2$ および触媒の終点温度 $T_3$ を示す。

	$T_1$	$T_2$	$T_3$
触媒なし	350	370	720
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$	375	400	860
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$	375	400	660

炭は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

特表平5-509033 (5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性度が高いことを示している。

例5

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	850	870	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub> 900℃	825	840	880
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub> 900℃	280	450	575
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> φ <sub>0.012</sub> O <sub>2</sub> 900℃	305	525	875
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> φ <sub>0.012</sub> O <sub>2</sub> 600℃	290	460	885

ラネチウム付きの触媒は価値的な貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	850	870	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	280	450	475
La <sub>0.08</sub> Sr <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	305	490	810
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Nd <sub>0.999</sub> Pt <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	295	465	890

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約

本発明は脱炭ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式  $L_x L'_{1-x} M_y M'_{1-y} z O_2$  を有するペロブスカイト型の活性物を有し、ここでLはランタニウムと第II族から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbまたはNaから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選定された少なくとも1種の金属であり、φはカチオンラジカ (cation lacuna) であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0.85 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$  で、 $0.85 < y + z \leq 1$  である。本発明の触媒は特に煤の除去に関してディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用である。

補正書の図式文提出書 (特許法第184条の8)

平成 5年 1月22日

特許庁長官殿

- 特許出願の表示  
PCT/FR91/00609
- 発明の名称  
後燃焼用触媒
- 特許出願人  
名 称 スペシアリテ・エ・テクニク・ザン・トレイトマン・  
ド・シムルフェース・エスターチーエス
- 代 理 人  
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号  
第8セントラルビル  
電話 東京(03)3580-1826 (代表)  
氏 名 弁護士(8127) 佐々木 宗治

5. 補正書の提出年月日 1992年 4月 3日  
および1992年10月21日

6. 添付書類の目録  
(1) 補正書の図式文 1通

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の進行の有無に関係なしに支持された金属製の触媒と比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと酸化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラタナの間を含む触媒について得られる。

#### 例4：触媒の燃焼

測定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成煤で行った。煤のみおよび試験のための触媒と密閉に混合した煤（煤/触媒の比は15重量%）に関する示差熱分析（DTA）を実施した。得られた曲線の解析によって2個の燃焼ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2燃焼ピークの頂点に夫々対応する温度T<sub>1</sub>とT<sub>2</sub>および燃焼の終点温度T<sub>3</sub>を示す。

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	350	470	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> O <sub>3</sub>	375	480	880
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.991</sub> 0.009 O <sub>3</sub>	375	480	560

表は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラタナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

#### 請求の範囲

##### 1. 一般式



を有し、ここに、

Lはランタニウムと珪土類から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

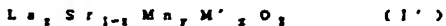
MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

φはカチオンラタナ(cation lacuna)を示し、

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < y+z < 1であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

##### 2. 一般式



を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

0 ≤ 1-x ≤ 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y+z=1, であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項

#### 特許平5-509033 (B)

##### 例5

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	350	470	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub> 900℃	325	540	880
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub> 800℃	280	460	575
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Pd <sub>0.008</sub> φ <sub>0.002</sub> O <sub>3</sub> 900℃	308	525	875
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Pd <sub>0.008</sub> φ <sub>0.002</sub> O <sub>3</sub> 800℃	280	490	860

ラタナ付きの触媒は極端な貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600℃で合成した触媒が900℃で合成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

##### 例6

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	350	470	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub>	280	460	475
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Ru <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub>	305	480	810
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Pt <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub>	298	468	860

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

記載の触媒。

4. LがLaを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

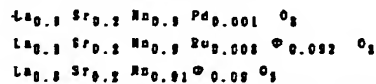
7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

10. 0 < x ≤ 0.01, y+z < 1, また、0.85 < y < 1であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの排気を含む排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：



を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：

13. 石油樹脂ポイラーからの樹脂ガスの処理に請求項1乃至10の任意1項記載の樹脂の使用。

14. ソル-ゲル法を使用し、所要の化学量量の割合でL、L'およびMの樹脂塩およびM'の先駆物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の樹脂を製造する方法。

15. L、L'およびMの樹脂塩はくえん酸の本塩に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で重蒸させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉碎して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. L、L'およびMの樹脂塩はエチレングリコール中へのくえん酸の形成に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、樹脂成分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成し、粉碎して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

[illegible]

● ● ● ● ●

FR 910609  
SA 48757

This annex lists the annex leaflet numbers relating to the pages documents cited in the above-mentioned newspaper article reports. The numbers are as indicated in the European Patent Office EPO file on the European Patent Office is in no way liable for these publications which are merely given for the purpose of information.

19/18/00

Project document date to security report	Publication date	Project locally numbered	Publication date
EP-A-0245625	10-02-88	US-A- 4820678	11-01-88
US-A-4049581	10-09-77	CA-A- 1068079	12-12-79
		CA-A- 1074081	23-03-80
		DE-A- 2443231	17-04-78
		DE-A- 2441331	17-04-78
		FR-A, B 2267286	03-05-76
		FR-A- 2267223	09-05-78
		GB-A- 1491729	26-12-77
		GB-A- 1493786	28-10-77
		JP-A- 55083295	03-07-75
		JP-A- 55072543	23-04-75
		IL-A- 7415359	14-04-76
WO-A-EP05186	15-04-89	DE-A- 3741888	21-06-83
		EP-A- 0344326	04-11-88
		JP-T- 2562444	09-03-80
EP-A-0117732	19-10-89	JP-A- 1563945	19-10-88
		US-A- 4919339	23-09-80

BEST AVAILABLE COPY



第 1 頁の続き

④Int. Cl.

B 01 J 23/64

識別記号

Z A B

庁内整理番号

8017-4G

④発 明 者	クルティエヌ, ビエール ユー ジェーヌ	フランス国、エフ-60200	コンビエーニユ、ルー シャルル・フ アルー 6
④発 明 者	ジ ア ン , フ ア	フランス国、エフ-60200	コンビエーニユ、スクワール シャル ル・ガールニエ 3
④発 明 者	スリラハーユ, ウーリアンジイ ー	フランス国、エフ-60200	コンビエーニユ、スクオール カミー ユ・エス・セーシ 1